

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-007627

(43)Date of publication of application : 14.01.1987

(51)Int.Cl.

C01G 19/00
// C08K 3/22
C09D 5/24

(21)Application number : 60-145765

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 04.07.1985

(72)Inventor : KIJIMA TERUO
OBARA NOBUHIKO
AKAZAWA SABURO
IZAWA HIROSUMI

(54) PRODUCTION OF INDIUM OXIDE-TIN OXIDE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ powder wherein the composition is uniform and the mean grain size is fine by mixing a mixed aq. soln. of In salt and Sn salt with a precipitant, drying and calcinating the obtained precipitation.

CONSTITUTION: A precipitation contg. In and Sn is precipitated by mixing a precipitant (e.g. aq. ammonia) with a mixed aq. soln. contg. In salt (e.g. InCl_2) and 3.3W25wt% Sn salt (e.g. SnCl_2).

Then after washing this precipitation with water, alcohol and acetone or the like are added to substitute water content and thereafter $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ powder having $\leq 0.2\mu\text{m}$ mean grain size is obtained by drying the precipitation, calcinating it at $350\text{W}800^\circ\text{C}$ in air, cracking and crushing it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7627

⑪ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)1月14日
 C 01 G 19/00 7202-4G
 // C 08 K 3/22 C A H 6845-4J
 C 09 D 5/24 6516-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化インジウム-酸化錫粉末の製造法

⑮ 特 願 昭60-145765

⑯ 出 願 昭60(1985)7月4日

⑰ 発 明 者 木 島 照 生 塩尻市大字宗賀515
 ⑰ 発 明 者 小 原 進 彦 塩尻市大字宗賀545
 ⑰ 発 明 者 赤 沢 三 郎 大町市常盤西山2115-94
 ⑰ 発 明 者 伊 沢 広 純 塩尻市大字宗賀515
 ⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

酸化インジウム-酸化錫粉末の製造法。

2. 特許請求の範囲

(1) インジウム塩、錫塩の混合水溶液とこれらの沈殿生成剤とを混合し、インジウムと錫を含む沈殿物を得、次いでこれを乾燥煅焼することを特徴とする酸化インジウム-酸化錫粉末の製造法。

(2) インジウム塩が塩化インジウム、硝酸インジウム、硫酸インジウムのいずれかであり、錫塩が塩化錫である特許請求の範囲第1項記載の酸化インジウム-酸化錫粉末の製造法。

(3) 酸化錫の含有量が3.3~25重量%である特許請求の範囲第1項記載の酸化インジウム-酸化錫粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、酸化インジウム-酸化錫粉末の製造法に関する。

この混合粉末はガラス、セラミックスなどの基

板表面に、イオンスパッターや電子ビームにより透明電導膜を作製する時に用いるターゲットやタブレット用の均一なセラミック焼結体を作成する為の原料粉として好適なものである。

また本発明によれば0.2μm以下の極めて細かい微粒子を得ることができるもので、樹脂、プラスチック、ゴムに混入し、これらに導電性を付与し、且つ透明性をそこなわない目的で使用するのに適したものである。

さらに基材に塗布して導電性、透明性を保つ必要のある表面への応力も可能である。

(ロ) 従来の技術

従来より、ガラス、セラミックスなどの基板表面に、イオンスパッターや電子ビームにより透明電導膜を作製する時に用いるターゲットやタブレット用のセラミック焼結体を作成する場合、粉末の酸化インジウムと粉末の酸化錫を混合して煅焼し、解砕後再び成形して焼成する方法が一般的である。しかし従来の方法では、焼結密度の高い均一な焼結体を得る事は難しく、ターゲットや

タブレットの交換回数が多く、作業能率は悪かった。又不均一な焼結体をターゲットやタブレットに用いた場合、作製された透明電導膜は、組成的に不均一である場合が多く、その為、電導性も最良のものではない。

一方、樹脂、プラスチック、ゴムに混入して、これらに導電性を付与する場合、可視光線の波長 $0.2\mu\text{m}$ よりも平均粒径の大きいものを混入すると透明度は悪くなる。従来粉末では、粉碎をしても平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のものを得る事は困難であり、透明性を要求されるものには、使用されなかった。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

従来方法は、粉末酸化インジウムと粉末酸化錫を混合し、仮焼した後、解砕して原料粉末としていた。その原料粉末を用いて成形、焼成した焼結体は、密度が低く、且つ組成的に不均一なものであった。一方、この原料粉末を樹脂、プラスチック、ゴムに混入した場合、平均粒子径が大きい為、透明性を大きくそこなう事が問題であっ

インジウム塩としては、^塩酸化インジウム、硝酸インジウム、硫酸インジウム等の水溶性インジウム塩が用いられる。

錫塩としては、塩化錫、硫酸錫、硝酸錫等、ある程度以上、水にとけるものが用いられる。

両者の混合割合は用途目的により定まり、電導性を目的とする場合には両者の含量に対し、酸化錫 3.3~25重量% (以下%は重量基準) の範囲が好ましい。

混合溶液は次に中和してインジウムの水酸化物等、錫の水酸化物等を共沈させるが、この混合溶液の濃度が、共沈物の粒度に関係し、濃度が低いと生成した沈澱が細か過ぎ、沈澱を取り出すのに時間がかかる。また濃度が高過ぎるとそこから生成した沈澱物を最終的に仮焼し、解砕した後の粒子径が大きくなり、可視光線の波長 $0.2\mu\text{m}$ 以上になる。

実験によればインジウム塩をインジウムの原子濃度で表して、インジウム 0.1~1.0 モル/l が好ましい。これに対応する上記の酸化錫 3.3~25

た。

本発明の目的は、湿式法により、組成が均一で且つ平均粒径が、望ましくは可視光線の波長 $0.2\mu\text{m}$ 以下の酸化インジウム微粉末を提供する事にある。

(ニ) 問題点を解決するための手段

従来通りの粉末酸化インジウムと粉末酸化錫を混合、仮焼、解砕するのでは、前記したように組成の均一及び平均粒径の小さいものを得るのは困難である。そこで本発明者は、組成が均一で且つ平均粒径の小さいものを得るため、原子的に均一である溶液を用い、共沈法、均一沈澱法により沈澱を生成し、仮焼、解砕により酸化インジウム-酸化錫粉末の合成を行なった。

即ち本発明は、インジウム塩と錫塩の混合水溶液にこれらの沈澱生成剤を添加し、あるいは逆に沈澱生成剤に前記混合水溶液を添加して、両者を混合し、インジウムと錫を含む沈澱生成物を得、次いでこれを分別、乾燥、仮焼して酸化インジウムと酸化錫の混合微粉末を製造する方法である。

重量%になる錫の濃度は 0.00314~0.307 モル/l である。

沈澱生成液には、アンモニア水、次亜アンモニウム、尿素溶液等の少なくとも1種以上を含む水溶液を用いる。インジウムイオン且つ錫イオンを溶液中に残す事なく、すべて沈澱させる為に、沈澱生成液は、過剰量用いることが好ましい。

得られた沈澱は、水洗、乾燥後、空气中で仮焼、解砕又は粉碎する。仮焼温度は 350℃未満では、十分に酸化物になり切っておらず、焼結体密度は低い。一方、仮焼温度が 800℃を越えると、粒子の成長が起こり、平均粒径が、可視光線の波長 $0.2\mu\text{m}$ よりも大きくなる。又、焼結体密度も上がらない。従って仮焼温度は、350~800℃が好ましい。

仮焼の雰囲気は特に制限なく空气中でもよい。

なお、水洗後、乾燥前に沈澱物にアルコール、アセトン等を加え、水分をこれらで置換した後乾燥することが望ましい。この方法だと仮焼後の解砕が容易である。粒子の大きさは沈澱時の結晶の

大きさによって大部分定まり、仮焼後粉碎しても結晶内の粉碎は殆んど起らない。

(ホ) 実施例

塩化インジウム水溶液に酸化錫粉末を混合し、インジウム 0.284モル/ℓ、錫 0.016モル/ℓを含む混合溶液をつくった。

この混合溶液に 7.5規定のアンモニア水を通剰(理論量の2倍)に添加して沈澱を得た。

得られた沈澱を水洗した後、沈澱物にアセトンを加え、水分を置換した後、エチルアルコールを加え残留水分をエチルアルコールと共に蒸発させた。次いで乾燥後 400℃、2 Hr、空气中で仮焼した。仮焼物を冷却後解砕して酸化インジウム-酸化錫(含量に対し酸化錫 5.7重量%)混合粉末を得た。

この微粉末は、EPMAにより組成が均一である事が確かめられた。又第1図(SEM写真)に示す様に、平均粒径が、約 0.1 μ m の粒度の揃った粒子を得る事ができた。

比較例

酸化錫粉末の平均粒径が 0.2 μ m 以下である事より、樹脂、プラスチック、ゴムに混入した場合、透明性をそこなう事なく、導電性を付与できる効果がある。

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法による酸化インジウム-酸化錫粉末の粉末の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)、第2図は比較例による同粉末の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)である。なお、倍率は本発明のものが30,000倍、比較例のものは、30,000倍にすると10 μ m 弱の大きい凝集粒が見えなくなるので、2,000倍とした。

試薬の酸化インジウム粉末と酸化錫粉末を実施例と同じ組成になる様に秤量し、ポットミルで24Hr混合したものを 400℃で2Hr空气中で仮焼した後、解砕して酸化インジウム-酸化錫粉末を得た。

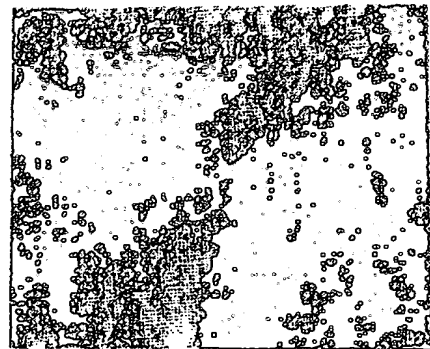
この粉末は、EPMAにより組成が不均一であり、又第2図(SEM写真)に示す様に、平均粒径が約 1 μ m であった。

発明の効果

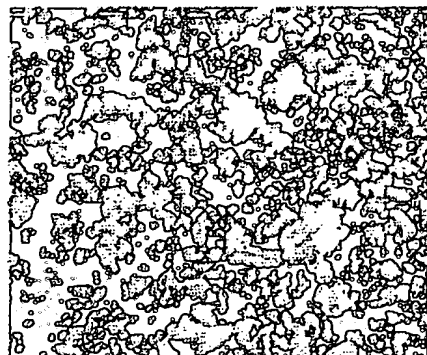
本発明により、得られた酸化インジウム-酸化錫粉末は、比較例に示した従来の方法で得られる同粉末に比べて、均一組成であり且つ平均粒径が 0.2 μ m 以下という従来の粉末の平均粒子径の 1/5 以下の微細な粉末である。従って本発明による粉末を用いて、焼結体を作れば均一組成の焼結密度の高い焼結体を得る事ができ、スパッタリング、電子ビームのターゲット、タブレットに用いれば、均一組成が故による低抵抗透明電導膜を製作できる効果がある。

一方、本発明により得られた酸化インジウム-

第1図



第2図



特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 井理士 菊地精一

手 続 補 正 書 (自 発)

5. 補正の対致

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

昭和60年8月7日

6. 補正の内容

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

(1) 明細書第2頁第11行目に「応力」とあるのを「応用」と訂正する。

(2) 明細書第7頁第4行目に「酸化錳粉末」とあるのを「塩化錳粉末」と訂正する。

1. 事件の表示

昭和60特許願第145765号

2. 発明の名称

酸化インジウム-酸化錳粉末の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番 9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 岸 本 登 延

4. 代理人 (郵便番号 105)

住所 東京都港区芝大門一丁目13番 9号

昭和電工株式会社内

電話 東京 432-5111番 (大代表)

(7037) 弁理士 菊 地 精 一

